

UNIVERSITÉ DE GENÈVE
Laboratoire de Chimie minérale,
de Chimie analytique et de Microchimie

FACULTÉ DES SCIENCES
Prof. D. MONNIER

Potentiels d'électrode et limites d'électroactivité

THÈSE

présentée à la Faculté des sciences de l'Université de Genève
pour obtenir le grade de Docteur ès sciences chimiques

par

Gilbert BARBEZAT

Les Bayards (Neuchâtel)

Thèse N° 1259

Editions Médecine et Hygiène
GENÈVE
1956

UNIVERSITÉ DE GENÈVE
Laboratoire de Chimie minérale,
de Chimie analytique et de Microchimie

FACULTÉ DES SCIENCES
Prof. D. MONNIER

Potentiels d'électrode et limites d'électroactivité

THÈSE

présentée à la Faculté des sciences de l'Université de Genève
pour obtenir le grade de Docteur ès sciences chimiques

par

Gilbert BARBEZAT

Les Bayards (Neuchâtel)

Thèse N° 1259



Editions Médecine et Hygiène
GENÈVE
1956

La faculté des sciences, sur le préavis de Monsieur le professeur
D. Monnier, autorise l'impression de la présente thèse, sans exprimer
d'opinion sur les propositions qui y sont énoncées.

Genève, le 25 juin 1956.

Le doyen :

Edouard PARÉJAS

THÈSE N° 1259

Que les nombreuses personnes qui m'ont conseillé et encouragé au cours de ce travail — et en particulier MM. les Professeurs Paul -E. Wenger et D. Monnier — trouvent ici l'expression de ma gratitude.

Mes remerciements vont aussi à M. Pierre Wenger, Directeur de l'Institut du Radium, grâce à qui j'ai pu entreprendre l'étude radio-chimique de la réaction I^- -Electrode d'Ag, complément de ce travail qui sera publié d'autre part.

CHAPITRE 1

ACTIVITES LIMITES D'ELECTROACTIVITE ET FORMATION DE COMPLEXES

SYSTEME Fe^{+3} - OXALATE

GENERALITES

1. Potentiel d'électrode et formation de complexe

Lorsque dans un système réversible (répondant à la relation de Nernst 1-1) un ou plusieurs ions participant à la réaction sont susceptibles d'entrer dans un complexe, on remarque que l'addition de complexant à une solution contenant ce système fait varier le potentiel d'électrode.

$$E = E_o + \frac{RT}{nF} \ln \frac{|\text{Ox}|}{|\text{Red}|} \quad 1-1$$

On a l'habitude de justifier ce fait en admettant que seules les activités de l'oxydant et du réducteur libres, en équilibre avec leurs complexes respectifs, sont déterminantes du potentiel d'électrode. Ainsi donc, si l'oxydant seul est complexé la variation du potentiel d'électrode peut être considérée comme une mesure de la variation de $|\text{Ox}|$; la mesure du potentiel d'électrode permet donc de calculer l'activité de Ox à l'équilibre et finalement la constante de dissociation du complexe si celui-ci est unique. Dans le cas où le réducteur seul est complexé on peut atteindre de même la valeur de $|\text{Red}|$ et finalement celle de la constante de dissociation d'un complexe unique correspondant. Dans le cas où l'oxydant et le réducteur forment chacun un seul complexe la mesure du potentiel d'électrode fournit la valeur du rapport $|\text{Ox}|/|\text{Red}|$ à l'équilibre, d'où l'on peut tirer la valeur du rapport des constantes de dissociation des deux complexes.

Dès 1904, Haber (1), reprenant une objection d'Ostwald, et Abegg (2) montraient que l'application de l'hypothèse précédente à des mesures effectuées sur des solutions d'argentocyanure et de cuprocyanure conduisait à des valeurs des activités de Ag^+ et de Cu^{+2} dénuées de toute signification physique : pour Ag^+ par exemple, la concentration aurait été de 10^{-22} ion-grammes par litre, soit environ 1 ion vrai pour 13 cc. Plus récemment divers auteurs (3) à (7) ont signalé des cas de comportement anormaux au sens de l'hypothèse

précédente. On a montré que très souvent il ne se forme pas un complexe unique déterminé, mais toute une série de complexes successifs dont les proportions varient en fonction de la quantité de complexant présente. Quelques complexes peuvent être considérés comme parfaitement stables ; n'étant pas en équilibre avec des ions libres correspondants, la mesure du potentiel perd sa signification dans ce cas. On a encore signalé que dans le système $\text{Fe}^{+3} - \text{SCN}^-$ - électrode de Pt par exemple, le potentiel d'électrode dépend du rapport de la quantité totale de Fe^{+3} à la quantité totale de SCN^- ; qu'il est déterminé alternativement par l'activité de chacun des deux ions lorsqu'ils sont en net excès, mais qu'il prend une valeur intermédiaire, mixte et sans signification précise dans le cas contraire. Ici donc, et bien qu'à un moindre degré que l'ion ferrique, le complexant agit directement sur l'électrode.

2. Limite d'électroactivité et formation de complexe

La notion d'activité inférieure limite d'électroactivité apporte une nouvelle limitation au champ d'application de la théorie. On a pu montrer en effet qu'en dessous d'une certaine activité limite, les ions électroactifs n'agissent plus sur l'électrode. Si dans un système redox on fixe arbitrairement la valeur de $|\text{Ox}|$ par exemple, et que l'on fasse décroître progressivement celle de $|\text{Red}|$, la relation 1-1 est tout d'abord suivie, la courbe $E = f(\ln |\text{Red}|)$ étant une droite. Il arrive ensuite un moment où la courbe s'écarte de la droite théorique et tend vers une valeur constante ou potentiel limite (il en est de même si l'on fixe la valeur de $|\text{Red}|$ et fait diminuer celle de $|\text{Ox}|$). Lorsque aussi bien $|\text{Ox}|$ que $|\text{Red}|$ sont inférieures à leurs valeurs limites d'électroactivité, le potentiel n'est plus défini : tout se passe comme si le solvant était pur.

Dans le cas du système $\text{Fe}^{+2}/\text{Fe}^{+3}$ - électrode de Pt (4) (8) les activités limites d'électroactivités sont voisines de 10^{-5} , très sensiblement égales pour les deux ions. Lorsque l'activité de Fe^{+2} est inférieure à 10^{-5} , le potentiel d'électrode suit la loi empirique suivante :

$$E = 1,00 + \frac{RT}{F} \ln |\text{Fe}^{+3}| \quad 1-2$$

Cette notion d'activité limite d'électroactivité nous paraît devoir fournir un outil très puissant pour évaluer les possibilités d'application de l'hypothèse conventionnelle, même généralisée au cas des complexes multiples successifs.

En effet, si l'on admet par exemple que seule l'activité de Ox détermine le potentiel d'électrode, il est évident que lorsque celle-ci diminue par formation de complexe, le potentiel doit tendre vers la même valeur limite qui serait obtenue par simple dilution de la solution, toutes choses demeurant égales par ailleurs. Réciproquement, lorsque on aura pu déterminer un potentiel limite par dilution, on déduira immédiatement que la théorie est inapplicable si, lors de la formation de complexe, le potentiel varie au delà du potentiel limite. On sera probablement devant un système mixte où le complexant et peut-être les complexes eux-mêmes sont électroactifs. De toute manière les mesures de potentiel ne permet-

tront pas dans ce cas de déterminer les constantes de dissociation.

3. Système Fe^{+3} - Oxalate - Electrode de Platine

Il nous a semblé intéressant d'examiner à ce point de vue le système de Fe^{+3} - oxalate - électrode de Pt, qui a déjà été passablement étudié, sans toutefois qu'un accord satisfaisant paraisse avoir été réalisé entre les divers auteurs (9) à (14). En 1910, Schaper (15), à la suite de mesures de solubilités, attribuait la valeur de $6,1 \cdot 10^{-7}$ à la constante de dissociation du complexe trioxalatoferreux. Elle est reprise par Lingane (16) qui en déduit, au cours de mesures polarographiques, la valeur de $6 \cdot 10^{-20}$ pour la valeur correspondante du complexe trioxalatoferrique. Cette valeur est en bon accord avec celle de Badoz-Lambling (17) (18) qui met en évidence 3 complexes (mono-, di-, et trioxalatoferrique) dont les constantes globales de dissociation par rapport au cation libre ont été déterminées par des mesures pH-métriques. Elles auraient les valeurs suivantes à 25° :

$$K_1 = 10^{-9,4} \quad K_2 = 10^{-16,2} \quad K_3 = 10^{-20,2}$$

Charlot et Gaugin (19), sans citer leur source, indiquent pour K_3 la valeur de $10^{-19,2}$. D'autre part, étudiant les variations de potentiel qui accompagnent l'addition d'ions oxaliques à une solution de perchlorate ferrique, Bézier (3) (4) remarque :

a) une très forte chute de potentiel dès addition des premières traces d'oxalate - hors de proportion avec la diminution possible de l'activité du fer, même en admettant que plusieurs ions fer se fixent momentanément sur chaque ion oxalique;

b) que la courbe $E = f$ (cc. de solution oxalique ajoutée) ne présente nullement l'aspect en S des courbes de titrations, mais qu'elle décroît asymptotiquement après la chute brutale déjà signalée.

CONSIDERATIONS THEORIQUES

ETABLISSEMENT DES FORMULES DE BASE

Partant des valeurs des constantes rapportées plus haut, nous nous proposons de calculer l'activité de l'ion ferrique libre en équilibre avec ses divers complexes oxaliques. Si nous travaillons en absence d'ions ferreux, la relation 1-2 s'applique, et après substitution nous pourrions calculer la valeur théorique du potentiel d'électrode au fur et à mesure de l'addition des ions oxaliques. Ces valeurs théoriques, qui ne tiennent évidemment pas compte de la limite d'électroactivité, seront ensuite comparées aux valeurs expérimentales.

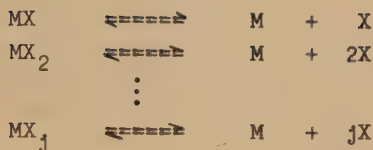
1. Notation

Les notations suivantes seront utilisées, les charges électriques étant omises lorsqu'elles seront évidentes :

M, M^{+n}	= cation
X, X^-, X^{-2}	= diverses formes de la particule complexante
$ M , X $ etc	= activités du cation, de X etc. libres à l'équilibre
$(M), (X)$ etc	= concentrations correspondantes
MX_j	= terme général représentant les complexes
K_j	= constante de dissociation du <u>j</u> ème complexe (éq. 1-3)
f_M, f_X, f_{MX_j}	= coefficients d'activité
$(M)_T$	= concentration totale du cation
$(X)_T$	= concentration totale du complexant.

2. Activité du cation en équilibre avec des complexes successifs en fonction de l'activité du complexant

Dans le cas général, la solution contient le cation libre M, les divers complexes $MX, MX_2, \dots, MX_j$ et le complexant libre X. Pour définir l'équilibre il faut tenir compte de toutes les réactions simultanées qui peuvent se produire, soit :



Il s'en suit que les relations d'équilibre correspondant à chacune de ces réactions devront être respectées. Soit

$$\frac{|\text{M}| |\text{X}|}{|\text{MX}|} = K_1 \quad \frac{|\text{M}| |\text{X}|^2}{|\text{MX}_2|} = K_2 \quad \frac{|\text{M}| |\text{X}|^j}{|\text{MX}_j|} = K_j \quad 1-3$$

Etablissons le bilan des réactions précédentes :

$$(\text{M})_T = (\text{M}) + (\text{MX}) + (\text{MX}_2) + \dots + (\text{MX}_j) \quad 1-4$$

ou encore en remplaçant les concentrations des j complexes par leurs valeurs exprimées en fonction de leurs K_j respectifs :

$$(\text{M})_T = (\text{M}) \left[1 + \sum_{j=1}^j \frac{|\text{X}|^j}{K_j} \cdot \frac{f_M}{f_{\text{MX}_j}} \right] \quad 1-5$$

Le terme entre crochets peut être rendu homogène si l'on convient d'exprimer la valeur 1 (premier facteur de la somme) par le terme :

$$1 = \frac{|\text{X}|^0}{K_0} \cdot \frac{f_M}{f_{\text{MX}_0}} \quad 1-6$$

où l'on donne à K_0 la valeur arbitraire de 1 ; j est égal à 0 et $f_M = f_{\text{MX}_0}$. Il vient alors pour l'activité du cation libre :

$$|\text{M}| = (\text{M})_T \frac{1}{\sum_{j=0}^j \frac{|\text{X}|^j}{K_j} \cdot \frac{f_M}{f_{\text{MX}_j}}} \quad 1-7$$

3. Activité du complexant libre en fonction de sa concentration totale

Le calcul numérique de la relation 1-7 fait intervenir la valeur de $|\text{X}|$. Celle-ci est liée à $(\text{X})_T$ par le bilan se rapportant au complexant. Par exemple, en supposant une seule forme pour le complexant libre nous aurons :

$$(\text{X})_T = (\text{X}) + (\text{MX}) + 2(\text{MX}_2) + \dots + j(\text{MX}_j) \quad 1-8$$

soit après substitution :

$$(X)_T = \frac{|X|}{f_X} + \sum_1^j \frac{|M|}{K_j} \cdot \frac{|X|^j}{f_{MX_j}} \quad 1-9$$

Si le complexant libre existait sous plusieurs formes, il faudrait en tenir compte (voir par exemple équation 1-19).

Dans cette relation $|X|$ ne peut être explicité. En conséquence le système d'équation formé par les relations 1-7 et 1-9 ne peut être résolu algébriquement. Pratiquement, on fixera arbitrairement les valeurs de $|X|$, calculera au moyen de 1-7 les valeurs correspondantes de $|M|$ et déterminera finalement les concentrations totales de complexant nécessaires pour les réaliser.

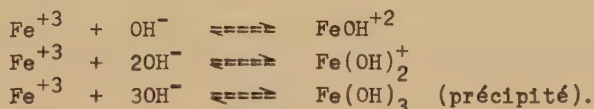
DETERMINATION DES CONDITIONS EXPERIMENTALES

1. Valeurs de $(Fe)_T$

Anticipant sur le point 3 ci-dessous, remarquons qu'au cours des mesures, la force ionique sera maintenue constante par un fort excès d'électrolyte de base. Si nous voulons rester dans un domaine de forces ioniques relativement faibles, domaine où la relation de Debeye - Hückel est encore bien représentative, nous avons intérêt à utiliser une solution où $(Fe)_T$ - et par conséquent $(X)_T$ maximum - est aussi petit que possible. Nous avons fixé $(Fe)_T = 10^{-3}$.

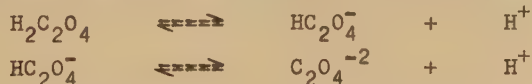
2. Influence du pH

L'ion ferrique réagit avec les ions hydroxydes de l'eau selon les équations suivantes :



On a montré (4) que les ions $FeOH^{+2}$ et $Fe(OH)_2^{+}$ n'apparaissent pas avant le début de la précipitation de $Fe(OH)_3$ lorsqu'on augmente le pH. Le pH de début de précipitation de $Fe(OH)_3$ dans une solution 10^{-3} en fer étant de 2,8, nous sommes assurés de ne pas avoir d'ions hydroxylés présents si nous travaillons à un pH inférieur à 2,8. Nous avons adopté le pH 2,0.

L'acide oxalique se dissocie d'autre part selon



avec les constantes d'équilibres (19) à 25° correspondantes égales à

$$K_1' = 10^{-1,2} \quad K_2' = 10^{-4,1}$$

Avec la valeur adoptée pour $(Fe)_T$, la valeur maximum de $(X)_T$ ne dépassera pas sensiblement 10^{-3} dans nos essais pratiques. Une fraction assez considérable de l'acide oxalique demeurant fixée dans

les complexes, nous pouvons dire a priori que la concentration de $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ restera toujours inférieure à 10^{-3} . Dans ces conditions et à pH 2, la première acidité oxalique peut être considérée comme une acidité forte, totalement dissociée (20) : $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ n'existera pas notablement et peut être négligé dans le bilan de l'acide oxalique.

3. Electrolyte de base

L'électrolyte de base doit fixer l'acidité et maintenir la force ionique constante. Il ne peut contenir de substances complexant l'ion ferrique, telles que chlorure, sulfate, etc. Nous utiliserons l'acide perchlorique environ 0,01 M. et le NaNO_3 0,05 M. Cette dernière valeur est suffisante pour que l'on puisse négliger les variations de force ionique résultant de la présence de quantités variables d'acide oxalique.

CALCUL DES VALEURS THEORIQUES

1. Force ionique de la solution initiale

La solution initiale contient les divers ions aux concentrations suivantes :

$$\begin{aligned} (\text{Na}^+) &= 5 \cdot 10^{-2} & (\text{NO}_3^-) &= 5 \cdot 10^{-2} & (\text{Fe}^{+3}) &= 10^{-3} \\ (\text{H}^+) &= y \text{ (concentration correspondant à pH 2,0)} \\ (\text{ClO}_4^-) &= y + 3 \cdot 10^{-3} \text{ (provenant de la dissociation de l'acide et du sel ferrique)} \end{aligned}$$

La force ionique est définie par la relation :

$$I = \frac{1}{2} \sum_1 Z_i^2 C_i \quad 1-10$$

où I est la force ionique, les C_i sont les concentrations des ions et les Z_i leur charge électrique. La concentration de l'ion H^+ étant un des facteurs prépondérants de la somme, sa valeur sera calculée par approximations successives. Nous confondons tout d'abord (H) avec $[\text{H}]$ et attribuons à y la valeur de 10^{-2} . 1-10 donne une première valeur de I , qui permet de calculer f_{H} au moyen de la relation de Debye - Hückel :

$$\lg f = - \frac{0,5 Z^2 \sqrt{I}}{1 + 0,33 r \sqrt{I}} \quad 1-11$$

valable pour $I \leq 0,2$. r représente le rayon ionique en Angströms, et vaut 0,5 dans le cas de l'hydrogène. On peut alors calculer une valeur corrigée de y et ainsi de suite. Nous déterminons finalement :

$$\begin{aligned} y &= 1,33 \cdot 10^{-2} & I &= 0,0693 \\ \sqrt{I} &= 0,263 & f_{\text{H}} &= 10^{-0,126} \end{aligned}$$

2. Coefficients d'activité

Lorsque la force ionique est inférieure à 0,02, le dénominateur de 1-11 peut être négligé. Dans nos conditions expérimentales, nous restons au-dessus de cette limite : nous devons donc

attribuer une valeur aux rayons des ions. Le problème est délicat pour les ions HC_2O_4^- et $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ (que nous désignerons dorénavant par X^- et par X^{2-}) ainsi que pour les ions complexes : d'une part ils ne possèdent certainement pas une symétrie sphérique, d'autre part, les données numériques sont peu nombreuses. Les rayons qui nous ont semblés les plus probables - compte tenu des facteurs d'encombrement connus - ainsi que les coefficients d'activité qui en dérivent sont donnés dans les colonnes 2 et 3 de la Table 1-1. Certains auteurs ont parfois admis un rayon uniforme de 1 pour tous les cations sauf l'hydrogène, et une valeur de 2 pour les autres ions ; nous avons également porté ces valeurs, ainsi que les coefficients d'activité correspondants dans la Table 1-1, colonnes 4 et 5.

Ces deux séries de valeurs peuvent être considérées comme des limites extrêmes. A titre indicatif, nous pouvons calculer l'indétermination correspondante sur l'activité de Fe^{+3} : les écarts les plus importants sont observés pour les coefficients d'activité des ions FeX_2^+ et FeX_3^{2+} ; l'indétermination sur $|\text{Fe}|$ sera donc maximum pour la solution contenant les plus fortes concentrations de ces deux ions, autrement dit, pour la solution la plus riche en oxalate. Dans cette solution, la particule complexante X^{2-} se trouvera à une activité égale à 10^{-6} . Le calcul - dont le principe est exposé ci-après - donne $|\text{Fe}| = 10^{-7,38}$ avec la première série de coefficients, et $|\text{Fe}| = 10^{-7,40}$ avec la seconde. Nous avons vérifié également que l'erreur sur $(\text{X})_T$ est inférieure à 1 %.

Table 1-1 : Coefficients d'activité

Ion	r	-lg f	r	-lg f
H^+	0,5	0,126	0,5	0,126
Fe^{+3}	0,67	1,11	1,0	1,09
X^-	2,5	0,103	2,0	0,112
X^{2-}	2,5	0,43	2,0	0,44
FeX^+	2,8	0,106	2,0	0,112
FeX_2^+	5,0	0,09	2,0	0,112
FeX_3^{2+}	5,3	0,81	2,0	0,101

3. Calcul de $|\text{Fe}|$ en fonction de $|\text{X}^{2-}|$

Dans le système Fe^{+3} - oxalate, c'est l'ion $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ (ou X^{2-}) qui est le complexant. Nous supposons exactes les valeurs des constantes calculées par Badoz-Lambling (17) (18), et définies par les équations 1-3 :

$$K_1 = 10^{-9,4} \quad K_2 = 10^{-16,2} \quad K_3 = 10^{-20,2}$$

L'équation 1-1 permet de calculer $|\text{Fe}|$ pour chaque valeur de $|\text{X}^{2-}|$.

En posant

$$F_j = \frac{|X^{-2}|^j}{K_j \cdot f_{MX_j}} \quad 1-12$$

nous avons

$$|Fe| = \frac{10^{-3}}{\sum_0^j F_j} \quad 1-13$$

les F_j ainsi que les valeurs de $|Fe|$ en fonction de $|X^{-2}|$ sont données dans la Table 1-2.

Table 1-2 : Activités de $|Fe|$ en fonction de $|X^{-2}|$

$-lg X^{-2} $	$lg F_0$	$lg F_1$	$lg F_2$	$lg F_3$	$lg \sum_0^j F_j$	$-lg Fe $
6,00	1,11	3,51	4,29	3,01	4,38	7,38
7,00	1,11	2,51	2,29	0,01	2,72	5,72
7,50	1,11	2,01	1,29	-1,49	2,13	5,13
7,75	1,11	1,76	0,79	-2,24	1,88	4,88
8,00	1,11	1,51	0,29	-2,99	1,67	4,67
8,25	1,11	1,26	-0,21	-3,74	1,50	4,50
8,50	1,11	1,01	-0,71	-4,49	1,37	4,37
8,75	1,11	0,76	-1,21	-5,24	1,27	4,27
9,00	1,11	0,51	-1,71	-5,99	1,21	4,21
9,50	1,11	0,01	-2,71	-7,49	1,14	4,14
10,00	1,11	-0,49	-3,71	-8,99	1,12	4,12

4. Concentrations et % des divers complexes en fonction de $|X^{-2}|$

Les résultats partiels relevés dans la Table 1-2 permettent directement de calculer les concentrations des divers complexes. On a en effet

$$(FeX_j) = |Fe| F_j \quad 1-14$$

Ces concentrations sont résumées dans la Table 1-3

Table 1-3 : Concentrations des divers complexes

$\lg X^{-2} $	$\lg (\text{Fe})$	$\lg (\text{FeX})$	$\lg (\text{FeX}_2)$	$\lg (\text{FeX}_3)$
-6,00	-6,27	-3,87	-3,08	-4,36
-7,00	-4,61	-3,21	-3,43	-5,71
-7,50	-4,02	-3,12	-3,83	-6,61
-7,75	-3,77	-3,12	-4,09	-7,12
-8,0	-3,56	-3,16	-4,38	-7,64
-8,25	-3,39	-3,24	-4,70	-8,23
-8,50	-3,26	-3,36	-5,08	-8,86
-8,75	-3,16	-3,51	-5,48	-9,51
-9,00	-3,10	-3,70	-5,92	-10,2
-9,50	-3,03	-4,13	-6,85	-11,6
-10,00	-3,01	-4,61	-7,83	-13,1

Table 1-4 : Pourcentages des divers complexes

$\lg X^{-2} $	% Fe	% FeX	% FeX ₂	% FeX ₃
-6,00	0,06	13,75	81,84	4,35
-7,00	2,40	60,81	36,60	0,19
-7,50	9,55	75,96	14,47	0,02
-7,75	16,82	75,13	8,05	< 0,01
-8,00	27,29	68,57	4,14	
-8,25	40,63	57,42	1,95	
-8,50	55,26	43,90	0,84	
-8,75	68,90	30,77	0,33	
-9,00	79,83	20,05	0,12	< 0,01
-9,50	92,63	7,36	0,01	
-10,00	97,55	2,45	< 0,01	

Les % des diverses formes complexes peuvent être calculés

soit à partir des valeurs de la Table 1-2, au moyen de la relation

$$\% \text{FeX}_j = \frac{10^2 F_j}{\sum_0 F_j} \quad 1-15$$

soit encore à partir des valeurs de la Table 1-3 si l'on utilise l'équation

$$\% \text{FeX}_j = \frac{10^2 (\text{FeX}_j)}{(\text{Fe})_T} = 10^5 (\text{FeX}_j) \quad 1-16$$

Les valeurs calculées pour les pourcentages sont rapportées dans la Table 1-4.

5. Variation du potentiel d'électrode lors de la formation des complexes (valeurs théoriques)

Si nous introduisons les valeurs calculées pour $|\text{Fe}|$ (Table 1-2) dans l'équation 1-2, nous pouvons exprimer le potentiel d'électrode en fonction de $|\text{X}^{-2}|$. Si d'autre part, nous convenons de choisir comme valeur de référence le potentiel d'électrode E_1 mesuré dans la solution initiale exempte de complexant, nous avons pour ΔE (en volts) :

$$\Delta E = E_1 - E = \frac{RT}{F} \ln \frac{|\text{Fe}|_1}{|\text{Fe}|} \quad 1-17$$

soit dans nos conditions de travail (où un ΔE positif correspond à une diminution du potentiel)

$$\Delta E = - 0,177 - 0,059 \text{ g (Fe)} \quad 1-18$$

Nous donnons les valeurs calculées de ΔE (en mV) en fonction de $|\text{X}^{-2}|$ dans la Table 1-5.

Table 1-5 : Valeurs de ΔE en fonction de $|\text{X}^{-2}|$.

$\lg \text{X}^{-2} $	ΔE (mV)	$\lg \text{X}^{-2} $	ΔE (mV)	$\lg \text{X}^{-2} $	ΔE (mV)
-10,00	0,59	-8,50	15,34	-7,50	60,18
- 9,50	1,77	-8,25	23,01	-7,00	94,99
- 9,00	5,90	-8,00	33,04	-6,00	192,9
- 8,75	9,44	-7,75	45,43		

Il résulte des Tables 1-2 et 1-5 que pour un ΔE inférieur à 45 mV l'activité du fer libre est plus grande que 10^{-5} (limite d'électroactivité) et que pour un ΔE plus grand que 60 mV, l'activité

de l'ion ferrique est inférieure à 10^{-5} .

6. Concentration totale du complexant en fonction de $|X^{-2}|$.

L'expression générale du bilan du complexant doit être modifiée ici pour tenir compte des diverses formes de dissociation de l'acide oxalique. Nous avons vu que $H_2C_2O_4$ pouvait être négligé. Nous aurons donc pour la concentration totale en complexant :

$$(X)_T = (X^-) + \frac{|X^{-2}|}{f_{X^{-2}}} + \sum_1^j j (FeX_j) \quad 1-19$$

Les concentrations des différents complexes sont connues (Table 1-3). D'autre part, nous pouvons écrire, en tenant compte des équations de dissociation de la page 11 :

$$(X^-) = \frac{|H|}{K_2 f_{X^-}} |X^{-2}| \quad 1-20$$

d'où

$$(X)_T = 10^{2,21} |X^{-2}| + \sum_1^j j (FeX_j) \quad 1-21$$

Les valeurs numériques sont données dans la Table 1-6.

Table 1-6 : Valeurs de $(X)_T$ en fonction de $|X^{-2}|$.

$\lg X^{-2} $	$(X)_T \cdot 10^3$	q (cc)	$\lg X^{-2} $	$(X)_T \cdot 10^3$	q (cc)
-10,00	0,024	0,48	-8,00	0,75	15,0
- 9,50	0,072	1,44	-7,75	0,90	18,0
- 9,00	0,19	3,8	-7,50	1,06	21,2
- 8,75	0,31	6,2	-7,00	1,37	27,4
- 8,50	0,445	8,9	-6,00	2,00	40,0
- 8,25	0,60	12,0			

La signification du nombre de cc (q) indiqué dans la troisième colonne de la Table 1-6 sera exposée plus loin, au cours de la partie pratique.

REALISATION EXPERIMENTALE

1. Réactifs

Tous les produits utilisés sont des produits Merck puriss. pro anal. Les solutions sont préparées au moyen d'eau bidistillée.

2. Solutions

Nous préparons et utilisons les solutions suivantes :

a) Solution ferrique

On l'obtient en dissolvant (pour 1 litre de solution) 10^{-2} atomes-grammes de fer dans $1,3 \cdot 10^{-1}$ moles d' HClO_4 , ajouté sous forme d'acide 1,78 M. Lorsque l'attaque est terminée, le fer est oxydé par quelques cc d'eau oxygénée, jusqu'à ce qu'une goutte de la solution ne donne plus la réaction caractéristique de l'ion ferreux avec la diméthylglyoxime. On chasse alors l'excès d'eau oxygénée par ébullition prolongée une demi-heure après qu'une goutte de la solution cesse de décolorer le KMnO_4 en milieu fortement acide (37). On ajoute encore $5 \cdot 10^{-1}$ moles de NaNO_3 et amène au volume. La solution contient alors 10^{-2} moles de $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$, $5 \cdot 10^{-1}$ moles de NaNO_3 et environ 10^{-1} moles de HClO_4 par litre.

b) Solution oxalique

On l'obtient par dissolution de $5 \cdot 10^{-3}$ moles d'acide dans 1 litre d'eau bidistillée.

c) Solutions ferri-oxaliques

On prend 10 cc de la solution ferrique, ajoute q cc de la solution oxalique, amène à un volume d'environ 95 cc, ajuste le pH à 2 avec HClO_4 1,78 M et complète à 100 cc. q représente le nombre de cc de la solution $5 \cdot 10^{-3}$ M d'acide oxalique nécessaires pour préparer 100 cc d'une solution où la concentration totale en ions oxaliques doit être égale à $(X)_T$. Nous avons donc

$$q = 2 (X)_T \cdot 10^4 \quad 1-22$$

Les valeurs de q ont été données dans la Table 1-6.

3. Appareillage

Les pH sont mesurés au moyen d'une électrode de verre et d'une électrode au calomel saturée Beckman, sur un pH-mètre Beckman Type H-2. Ces mesures doivent être conduites rapidement pour éviter que l'électrode du calomel ait le temps de laisser diffuser une quantité appréciable d'ions Cl^- .

Les mesures de potentiel sont effectuées parallèlement au moyen du pH-mètre Beckman (sensibilité 10 mV, appréciation 5 mV) et d'un oscillographe cathodique DuMont, Type 304-H, étalonné par rapport au pH-mètre (sensibilité 5 mV, appréciation 2 mV).

La cellule de mesure comprend un ballon de 200 cc à large col, maintenu à $25^\circ \pm 1$. Sur le bouchon sont fixés l'arrivée d'azote nécessaire pour désaérer la solution, ainsi que le support du fil de Pt qui constitue l'électrode. Une ouverture laisse passer un pont - rempli d'une solution d' HClO_4 de pH 2 contenant d'autre part $5 \cdot 10^{-2}$ moles de NaNO_3 par litre - qui forme le contact électrique avec l'électrode au calomel par l'intermédiaire d'un bécber de 100 cc contenant la même solution que le pont.

4. Valeurs expérimentales

Nous donnons dans la Table 1-7 les valeurs moyennes obtenues sur 3 séries de mesures.

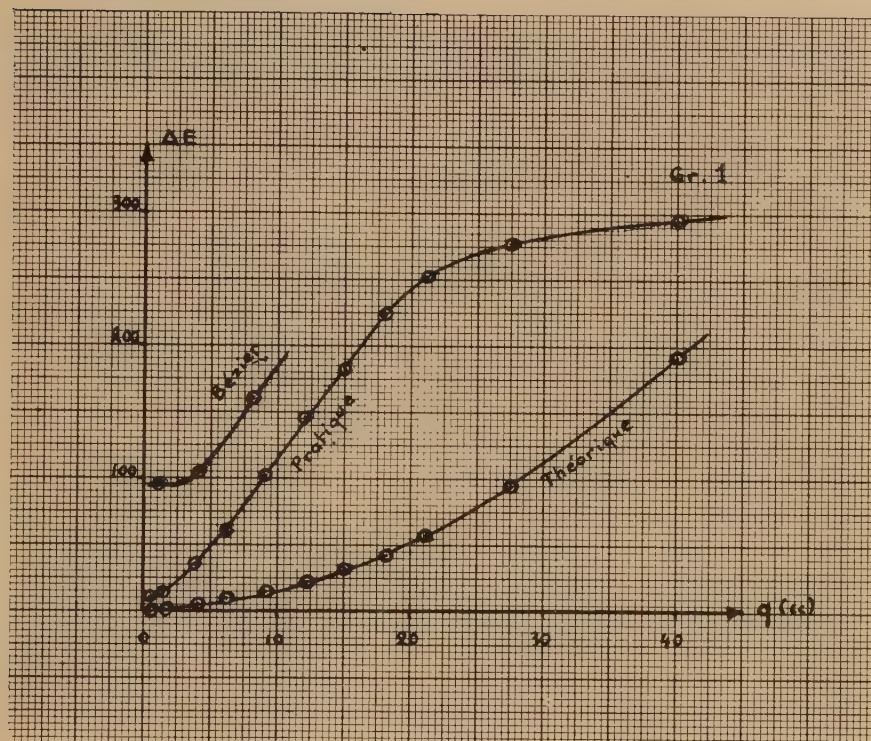
Table 1-7 : Valeurs expérimentales

q (cc)	ΔE (mV)	q (cc)	ΔE (mV)	q (cc)	ΔE (mV)
0,48	10	8,9	102	21,2	252
1,44	14	12,0	146	27,4	277
3,8	35	15,0	182	40,0	295
6,2	62	18,0	224		

Les écarts entre les trois séries de mesures sont en général inférieurs à 5 mV.

Le potentiel initial (potentiel de la solution sans addition de complexant) est de 470 mV par rapport au calomel saturé. Si nous admettons 250 mV pour le potentiel de l'électrode au calomel saturée par rapport à l'hydrogène, le potentiel initial est donc de 720 mV par rapport à l'électrode standard d'hydrogène.

Graphique No 1



DISCUSSION

1. Limite d'électroactivité, ions électroactifs

Nous avons noté que pour un ΔE théorique compris entre 40 et 60 mV, l'ion ferrique atteint sa limite d'électroactivité. Les mesures conduisant à des ΔE de près de 300 mV, on déduit immédiatement que l'ion ferrique n'est pas seul responsable du potentiel d'électrode : la théorie classique ne s'applique pas dans ce cas.

De plus, le graphique 1 (valeurs théoriques et expérimentales de ΔE en fonction de q) montre que l'allure générale du phénomène n'est pas celle prévue.

Il semble logique d'admettre que si d'autres corps que l'ion ferrique sont électroactifs, leurs propres limites d'électroactivité ne sont pas inférieures à celle du fer. Cette remarque permet de déterminer ceux des ions présents qui, a priori, semblent ne devoir jouer aucun rôle. Si nous considérons la Table 1-3, nous voyons que :

l'activité de $C_2O_4^{2-}$ reste toujours inférieure à 10^{-6}

celle de $HC_2O_4^-$ reste inférieure à 10^{-5} sauf pour les 2 dernières mesures

celle de FeX_3 reste inférieure à 10^{-5} sauf pour la dernière mesure.

De plus, la concentration de l'oxygène (à l'état de traces) doit rester sensiblement constante et peut être négligée.

En conséquence, le potentiel devrait dépendre essentiellement des activités de Fe, de FeX et de FeX_2 , auxquelles il faut ajouter l'activité de l'ion hydrogène. Il est possible que la diminution de la pente de la courbe expérimentale (graphique 1) pour les fortes valeurs de $|X^{-2}|$ soit l'indice de l'intervention de l'hydrogène. D'autre part, la pente de la courbe $\Delta E = f(\lg |X^{-2}|)$ est maximum pour une valeur de $\lg |X^{-2}|$ voisine de -8,25 : nous voyons d'après la Table 1-4 que pour cette activité du complexant et pour les activités inférieures, Fe et FeX représentent à eux seuls plus des 98 % des corps électroactifs présents. Il est donc probable que pour la première partie de la courbe, seules les activités de ces deux corps interviennent.

Nous devons toutefois noter que nous n'expliquons pas la chute initiale du potentiel.

2. Accord avec la littérature

Bézier (4), travaillant sur une solution ferrique M/10 et à pH compris entre 1,6 et 1,9 indique les variations de potentiel obtenues en fonction du rapport $(X)_T/(Fe)_T$ (Table 1-8).

Table 1-8 : ΔE en fonction du rapport $(X)_T/(Fe)_T$

$(X)_T/(Fe)_T$	ΔE (mV)	pH	q' (cc)
0,00	-	1,6	-
0,05	095	1,6	1,00
0,2	105	1,65	4,00
0,4	160	1,9	8,00

Les valeurs précédentes de $(X)_T/(Fe)_T$ peuvent être réalisées selon notre technique expérimentale, en utilisant des solutions 100 fois plus concentrées que pour nos essais. Nous pouvons donc calculer dans chaque cas la valeur de q' - nombre de cc nécessaires - et tracer la courbe de neutralisation correspondante. Celle-ci a été portée sur le graphique 1, parallèlement à nos mesures. Nous constatons que l'allure générale du phénomène est identique dans les deux cas, mais que le saut initial est d'autant plus grand que les concentrations des réactifs sont plus élevées.

Le potentiel de 720 mV (par rapport à l'hydrogène) mesuré pour la solution initiale où $[Fe] = 10^{-4},11$ permet de vérifier la relation 1-2. Nous obtenons pour E_0 la valeur de 967 ± 10 mV, valeur différant légèrement de celle indiquée par l'auteur cité. Cette différence pourrait à la rigueur provenir de l'influence de la solution de base.

CONCLUSIONS

a) En accord avec certains résultats de la littérature, nous avons montré que l'ion ferrique n'est pas seul responsable du potentiel pris par l'électrode de Pt, lorsqu'on le complexe par l'oxalate.

b) La discussion des résultats expérimentaux conduit à penser que dans la région de concentrations où nous avons travaillé, un ou plusieurs des ions Fe^{+3} , FeX , FeX_2 et H^+ peuvent, suivant la valeur de $|\text{X}^{-2}|$, être électroactifs et participer à la formation du potentiel.

c) Nous n'avons pas expliqué la brusque chute de potentiel accompagnant l'addition des premières traces de complexant.

d) La grande complexité du système étudié n'a pas permis de mettre nettement en évidence le rôle joué par la limite d'électroactivité. Il conviendra de reprendre le problème sur un système plus simple.

CHAPITRE 2

ACTIVITES LIMITES D'ELECTROACTIVITE ET FORMATION D'UN PRECIPITE

SYSTEME ELECTRODE D'Ag - Ag⁺ - HALOGENURE D'ARGENT

GENERALITES

Il résulte du premier chapitre de ce travail que la grande complexité des phénomènes accompagnant la formation de complexes - complexes multiples en particulier - ne permet pas aisément de mettre en évidence le passage de l'ion électroactif principal de sa zone d'électroactivité à sa zone de non-électroactivité. Le processus de la précipitation est à ce point de vue plus simple puisqu'en général il se résume à la seule disparition de l'ion électroactif principal (fixé dans le précipité). Nous pouvons donc espérer des résultats plus significatifs de l'étude d'une précipitation.

1. Potentiel d'électrode et formation d'un précipité

Lorsqu'une substance électroactive est précipitée au sein d'une solution, on constate que le potentiel d'électrode varie. Comme dans le cas de la formation de complexe, on admet habituellement que cette variation de potentiel est directement liée à la variation d'activité de la substance électroactive par la relation de Nernst, à l'exclusion de toute intervention directe du réactif précipitant.

2. Limite d'électroactivité et formation d'un précipité

Nous avons vu (page 6) que lorsque l'activité d'un ion électroactif diminue au-dessous d'une certaine valeur limite - soit (pratiquement) par dilution, soit (théoriquement) par formation de complexe - cet ion devient inactif et le potentiel d'électrode n'est plus influencé par une nouvelle diminution de l'activité. On peut s'attendre à ce qu'il en soit de même dans le cas d'une précipitation.

Inversement, si au cours d'une précipitation on constate que la variation de potentiel correspond à une diminution théorique de l'activité de l'ion électroactif jusqu'à une valeur inférieure à la

limite d'électroactivité, on pourra en déduire que l'hypothèse habituelle (chiffre 1. ci-dessus) n'est pas justifiée dans le cas particulier : le potentiel d'électrode ne dépend pas uniquement de l'activité d'un seul ion.

Le système électrode d'Ag - Ag^+ - halogénures d'Ag, qui a été abondamment étudié par ailleurs, nous a paru fournir des conditions de recherche particulièrement favorables.

SYSTEME ELECTRODE D'Ag - Ag⁺ - HALOGENURES D'Ag

1. Potentiel d'électrode, relations fondamentales

Le système électrode d'Ag - Ag⁺ est considéré comme parfaitement réversible. Le potentiel d'électrode est donné, conformément à la relation 0-1 par l'équation :

$$E = E_0 + \frac{RT}{F} \ln |Ag^+| \quad 2-1$$

Si X représente un ion halogénure, nous pouvons lier l'activité de l'ion Ag à l'activité de l'halogène par l'intermédiaire du produit ionique Ps :

$$Ps = |Ag| |X| \quad 2-2$$

ce qui permet finalement d'exprimer le potentiel d'électrode en fonction de |X|, dans le cas où l'on se trouve en présence d'un précipité d'halogénure d'Ag et d'un excès d'ions halogénures :

$$E = E_0 + \frac{RT}{F} \ln Ps - \frac{RT}{F} \ln |X| \quad 2-3$$

Lorsque le précipité est pur (sans excès d'ions Ag ou d'ions halogénure), l'activité de Ag⁺ est par définition à l'équilibre :

$$|Ag^+| = \sqrt{Ps} \quad 2-4$$

d'où pour le potentiel d'électrode correspondant

$$E = E_0 + \frac{RT}{F} \ln Ps \quad 2-5$$

2. Validité des relations précédentes ; Bibliographie

La validité de la relation 2-1 est établie depuis fort longtemps (voir par exemple (21) à (24) sans qu'on ait, semble-t-il, indiqué la valeur de l'activité limite d'électroactivité.

La validité de la relation 2-3 semble résulter d'autre part d'un grand nombre de déterminations du potentiel pris par l'électrode d'Ag dans des solutions contenant un excès d'halogénures d'Ag (saturées) et des concentrations variables d'halogénures alcalins,

concentrations comprises entre 0,001 M et 4 M (25) à (37). Le potentiel pris par l'électrode en présence des seuls ions libérés par les précipités ne semble pas avoir été étudié.

A côté des travaux précédents qui confirment la théorie classique, quelques expériences plus récentes laissent penser que les phénomènes ne sont pas aussi simples (38) à (40).

ACTIVITE LIMITE D'ELECTROACTIVITE DE L'ION Ag^+

1. Introduction

Nous avons dit que la limite d'électroactivité de l'ion Ag^+ ne semble pas avoir été déterminée. Les travaux déjà cités offrent toutefois une possibilité d'apprécier son ordre de grandeur pour autant que la théorie soit réellement applicable.

Hass et Jellineck, par exemple, utilisent la relation 2-3 pour déterminer les coefficients d'activité des ions halogénures à partir des mesures de potentiel effectuées sur le système électrode d'Ag - AgX - KX, où les concentrations de KX s'élèvent jusqu'à 4 M. Les valeurs des produits ioniques utilisées sont les suivantes, à 25 :

AgI	Ps =	$0,97 \cdot 10^{-16}$
AgBr	Ps =	$6,3 \cdot 10^{-13}$
AgCl	Ps =	$2,0 \cdot 10^{-10}$

On déduit immédiatement de 2-2 et 2-3 que pour une activité des ions halogénures égale à 1 (valeur inférieure à celles pour lesquelles les auteurs appliquent la théorie) l'activité de Ag^+ est égale aux Ps respectifs : l'activité limite d'électroactivité serait donc dans tous les cas inférieure à 10^{-16} .

Ce mode de raisonnement conduit toutefois à des résultats paradoxaux lorsqu'on tente de l'appliquer à des sels d'Ag encore moins solubles que l'iodure, tels le sulfure d'Ag pour lequel on admet un Ps voisin de 10^{-49} : nous obtenons un ordre de grandeur de 10^{-22} pour la concentration de l'ion Ag^+ , ce qui n'a aucun sens physique évidemment (41).

Il faut donc penser que dans le cas de la précipitation, comme dans le cas de la formation de complexe, plusieurs ions électroactifs peuvent déterminer conjointement le potentiel d'électrode. L'activité limite d'électroactivité de l'ion Ag^+ ne peut donc être déterminée que par la méthode des dilutions.

2. Conditions expérimentales

La cellule potentiométrique, du même type que celle utilisée dans la première partie de ce travail, est maintenue à $30^\circ \pm 0,2$ au moyen d'un thermostat. Le contact électrique est établi par l'in-

termédiaire d'un pont d'agar-agar (obtenu en dissolvant 3 % d'agar-agar dans du KNO_3 2.10^{-1} M) qui plonge dans un bécher contenant KNO_3 2.10^{-1} M. Dans ce bécher plonge également l'électrode de référence au calomel saturée.

L'électrode est constituée par un fil d'Ag, minutieusement nettoyé avec du papier de verre extra fin, puis poli avec un papier filtre dur. Elle est conservée une dizaine de jours dans la solution de base (KNO_3 2.10^{-1} M) avant le début des mesures. Entre deux mesures d'une même série, elle est abondamment rincée, repolée avec le papier filtre et conservée dans le KNO_3 . Les mesures d'une même série sont toujours effectuées en commençant par la solution la plus diluée pour finir par la plus concentrée. Entre deux séries de mesures, l'électrode doit être traitée comme une électrode neuve.

Les solutions de AgNO_3 , répondant à un facteur de dilution de 10, ont des molarités comprises entre 10^{-10} et 10^{-3} . La solution de base est le KNO_3 2.10^{-1} M. Il faut noter à ce propos que la garantie de fabrique indique pour le KNO_3 une teneur en ions Cl^- inférieure à 0,001 %, ce qui correspond à une concentration en Cl^- de $5.6.10^{-6}$.

La technique suivante est adoptée tout au long des mesures : 50 cc de la solution sont introduits dans le ballon. Après 10 minutes le courant d'azote (cylindre) est établi, et l'électrode plonge dans la solution. Au bout de 20 nouvelles minutes, le tube d'amenée du gaz est sorti de la solution ; on maintient une atmosphère d'azote dans le ballon. Les mesures de potentiel commencent immédiatement et sont poursuivies jusqu'à la stabilisation qui est en général atteinte en une demi-heure. Le potentiel est lu sur un potentiomètre Metrohm Type E 187 (sensibilité 1 mV, appréciation 0,5 mV).

3. Résultats expérimentaux

Remarque générale : les potentiels sont d'autant moins bien définis (reproductibles) et d'autant plus longs à se stabiliser que la concentration de l'ion Ag est plus faible.

La solution de base seule (KNO_3) ne donne aucun potentiel défini : tout au plus peut-on dire que les valeurs mesurées se situent entre 20 mV et 100 mV (par rapport au calomel saturé).

La solution 10^{-10} se comporte pratiquement comme une solution exempte d'ions Ag. Les solutions 10^{-9} et 10^{-8} donnent des potentiels qui sont sensiblement stabilisés au bout de 30 minutes, mais encore assez peu reproductibles : les écarts constatés peuvent être de ± 15 mV et de ± 10 mV respectivement ; les potentiels d'électrode ne satisfont pas à la relation 2-1 (voir graphique 2). La solution 10^{-7} donne des potentiels stables après dix à quinze minutes, et qui satisfont à peu près à la relation 2-1 ; la reproductibilité est de l'ordre de ± 5 mV. Les solutions 10^{-6} à 10^{-3} donnent des potentiels satisfaisant à la relation de Nernst et se stabilisent en une dizaine de minutes. La reproductibilité est de l'ordre de ± 2 mV. L'ensemble des valeurs expérimentales est donné dans la

Table 2-1 (par rapport au calomel).

Table 2-1 : Potentiels d'électrode en fonction de $\lg |Ag^+|$

$\lg (Ag)$	$\lg Ag $	E (mV)	$\lg (Ag)$	$\lg Ag $	E (mV)
-10	-10,2	-	-6	-6,2	174
-9	-9,2	60 ± 15	-5	-5,2	238
-8	-8,2	72 ± 10	-4	-4,2	297
-7	-7,2	112 ± 5	-3	-3,2	357

La force ionique, déterminée par la concentration du KNO_3 , est de 2.10^{-1} . On en déduit pour la valeur du coefficient d'activité et pour celle de son logarithme :

$$f_{Ag} = 0,638 \quad \lg(f_{Ag}) = -0,195 \approx -0,2$$

4. Discussion

Limite d'électroactivité. Il résulte de ces valeurs que d'une manière absolue l'ion Ag cesse d'être électroactif lorsque son activité descend au-dessous de $10^{-9,2}$. De plus, au sens habituel de la notion d'activité limite d'électroactivité, il cesse de répondre à la relation classique lorsque son activité est inférieure à $10^{-7,2}$ ou à $10^{-6,2}$. Nous voyons par là que les ordres de grandeurs tirés des considérations exposées dans l'introduction de ce paragraphe ne sont pas significatifs.

Il est possible de préciser si la limite d'électroactivité est voisine de $10^{-6,2}$ plutôt que de $10^{-7,2}$. En effet, dans un système de coordonnées semi-logarithmiques, la relation 2-1 est une droite de coefficient angulaire théorique égal à 60,11, à 30° et lorsque les potentiels sont exprimés en millivolts. En appliquant la méthode des moindres carrés à nos valeurs expérimentales, nous pouvons calculer les coefficients de la droite la plus probable, et en déduire que le domaine d'application rigoureuse de la relation de Nernst ne s'étend pas à des activités inférieures à $10^{-6,2}$.

SYSTEME ELECTRODE D'Ag - HALOGENURE D'Ag

1. Produits ioniques

Pour calculer l'activité de l'ion Ag en équilibre avec les halogénures d'Ag purs, nous avons besoin des valeurs des produits ioniques. Celles-ci sont données pour plusieurs températures autres que 30° (42); dans le cas du chlorure d'Ag les logarithmes des produits ioniques varient d'une manière très sensiblement linéaire entre 5 et 50°, ce qui permet d'obtenir la valeur à 30° par interpolation. Par analogie, nous obtiendrons les valeurs correspondantes de AgBr et de AgI par extrapolation.

Nous adoptons finalement les valeurs suivantes à 30° :

-lg Ps (AgCl)	=	9,62	Ag	=	10 ^{-4,81}
-lg Ps (AgBr)	=	11,92	Ag	=	10 ^{-5,96}
-lg Ps (AgI)	=	15,55	Ag	=	10 ^{-7,78}

2. Activité de l'ion Ag à l'équilibre

La relation 2-4 permet de calculer l'activité de l'ion Ag existant dans une solution préparée en saturant la solution de base par l'halogénure d'Ag pur.

Relativement à la limite d'électroactivité précédemment établie, nous voyons que AgCl correspond à la zone d'activités où le potentiel est bien défini et répond à la relation de Nernst : il n'est donc pas particulièrement intéressant. Le AgBr par contre se situe au voisinage immédiat de la limite de validité de la relation de Nernst, alors que AgI correspond à la zone d'activités où le potentiel est mal défini et où la relation théorique ne s'applique plus.

3. Potentiel des solutions saturées de AgI, AgBr et Ag₂S

La principale difficulté consiste à préparer des halogénures d'Ag suffisamment purs. Etant donné les très faibles activités existant à l'équilibre un excès infime de l'un ou l'autre réactif, qui resterait adsorbé sur le précipité, fausserait les mesures.

Plusieurs modes de préparation ont été essayés: partant des quantités théoriques de AgNO_3 et d'halogénure de K en solutions, la précipitation a été effectuée plus ou moins rapidement, à des températures variables et avec des agitations plus ou moins vives. En moyenne une douzaine de lavages ont été ensuite effectués, soit à l'eau bidistillée, soit avec une solution à environ 1 % de KNO_3 . Entre les décantations successives les préparations ont été conservées au repos et à l'obscurité dans certains cas, à chaud dans quelques essais, pendant des temps variables. Le précipité était finalement filtré sur verre fritté et séché sur silicagel à l'obscurité. Au vu des résultats des mesures potentiométriques, il ne nous est pas possible de recommander l'une ou l'autre de ces techniques.

Les mesures de potentiel ont été réalisées au moyen du dispositif déjà décrit. Les solutions étaient préparées en introduisant environ 0,1 gr (0,5 gr) d'halogénure d'Ag dans 100 cc de la solution de base, qui était ensuite maintenue à 30° pendant des temps compris entre 1 heure et 6 jours avant d'effectuer la mesure. (La plupart des solutions ont été mesurées après un jour de contact).

a) Iodure d'argent. Le potentiel, qui est en général mal stabilisé au bout de 30 minutes, est mal défini: il dépend de la quantité d'AgI solide utilisée pour préparer la solution, étant d'autant plus élevé que celle-ci est plus grande. Il varie un peu également suivant l'âge de la solution. En résumé, il semble résulter davantage de la présence de phénomènes parasites - tels que rétention d'impuretés, adsorption sur le récipient - que de l'intervention d'une quantité déterminée d'ions Ag libres.

b) Bromure d'argent. La valeur du potentiel est bien définie, et est égale à $161 \text{ mV} \pm 5$, alors que la valeur théorique déduite du graphique 2 serait de $174 \text{ mV} \pm 5$. L'écart de l'ordre de 10 mV est peut-être dû à des impuretés. (Voir également "Discussion générale" chiffre 3, page 41).

c) Sulfure d'argent. A titre de comparaison les mêmes essais ont été faits sur des solutions saturées de Ag_2S : la valeur très petite du produit ionique conduisant à une activité théorique de l'argent beaucoup plus faible que la limite d'électroactivité, nous pouvons nous attendre à ce que ces solutions se comportent comme la solution de base (KNO_3) pure.

Ag_2S a été préparé en précipitant une solution d' AgNO_3 refroidie par de la glace par H_2S , à l'obscurité. Après filtration sur verre fritté et séchage sous vide, le précipité a été lavé de la manière déjà décrite.

Comme prévu le comportement potentiométrique des solutions saturées de Ag_2S ne permet pas de les distinguer de la solution de base pure.

4. Discussion

Tout au long de ces essais, la présence de phénomènes parasites affecte notablement les valeurs des potentiels d'électrode. On peut toutefois noter que dès l'instant où l'activité de l'ion Ag en équilibre avec le précipité est supérieure à l'activité limite d'électroactivité, ces effets secondaires cessent d'intervenir d'une manière appréciable.

Nous en déduisons que dans le cas d'une précipitation il est licite de rattacher le potentiel d'électrode à l'activité de l'ion électroactif précipité, pour autant que celle-ci reste supérieure à la limite d'électroactivité. Dans le cas contraire, le potentiel d'électrode est déterminé par d'autres constituants du système.

INFLUENCE DU REACTIF PRECIPITANT

1. Introduction

Nous avons montré que le potentiel d'électrode n'est plus défini dès l'instant où l'activité de l'ion Ag est inférieure à la limite d'électroactivité, indépendamment de la provenance des ions Ag. Nous savons d'autre part (d'après la littérature) que l'électrode d'Ag donne des potentiels bien définis en présence d'halogénure d'Ag et d'un assez gros excès d'ions halogénure. L'activité de l'ion Ag dans ces solutions étant encore plus faible que dans les solutions que nous venons d'étudier, nous devons en conclure que le réactif lui-même est électroactif et responsable du potentiel d'électrode. Pour vérifier cette hypothèse, nous avons étudié le comportement de l'électrode d'Ag plongée dans des solutions de KI, de KBr, et de KCl à diverses concentrations.

2. Système électrode d'Ag - KI

Nous avons préparé des solutions de KI dans le KNO_3 2.10^{-1} M, de concentrations comprises entre 10^{-8} et 10^{-3} , avec un facteur de dilution de 10. Les mesures potentiométriques ont été effectuées à 30° selon la technique adoptée pour l'argent. Les résultats sont les suivants :

D'une manière générale les potentiels sont bien définis et se placent sur une droite en fonction du logarithme des concentrations ou des activités, pour les solutions concentrées (voir graphique 2). Les solutions 10^{-8} et 10^{-7} donnent des potentiels sensiblement stabilisés après 20 à 30 minutes. La reproductibilité, meilleure que dans le cas des solutions de AgNO_3 de même concentration est de l'ordre de ± 5 mV. Les solutions 10^{-6} à 10^{-3} donnent des potentiels reproductibles à environ ± 2 mV près, et qui se stabilisent en 15 minutes environ pour la solution 10^{-6} , en 10 minutes environ pour la solution 10^{-5} et en moins de 5 minutes pour les solutions 10^{-4} et 10^{-3} . Les valeurs expérimentales sont résumées dans la Table 2-2.

Table 2-2 : Potentiels d'électrode en fonction de $\lg |I|$

$\lg (I)$	-8	-7	-6	-5	-4	-3
$\lg I $	-8,2	-7,2	-6,2	-5,2	-4,2	-3,2
E (mV)	60 ± 5	42 ± 5	-16	-80	-140	-203

Les potentiels sont exprimés par rapport à l'électrode au calomel saturée. Nous avons admis pour les trois halogénures et pour l'ion Ag les mêmes valeurs des coefficients d'activité.

Comme dans le cas du système électrode d'Ag - ion Ag, pour les fortes concentrations les potentiels se placent sur une droite en fonction de $\lg |I|$. La pente de cette droite obéit sensiblement à la relation de Nernst.

3. Système électrode d'Ag - KBr

D'une manière analogue, nous avons étudié les solutions de KBr de concentrations comprises entre 10^{-8} et 10^{-3} M. Ici encore les potentiels sont stables et bien définis pour les fortes concentrations. Il faut toutefois noter que la zone de stabilité est repoussée vers des valeurs des concentrations plus fortes que dans le cas du KI. C'est ainsi que la relation de Nernst n'est sensiblement respectée que pour les concentrations supérieures à 10^{-4} . Nous donnons les valeurs expérimentales dans la Table 2-3.

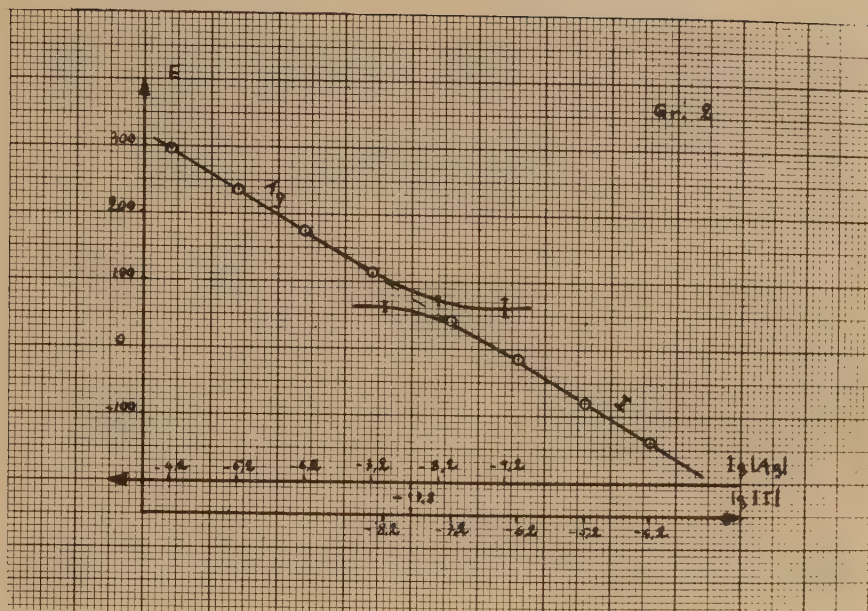
Table 2-3 : Potentiels d'électrode en fonction de $\lg |Br|$

$\lg (Br)$	-8	-7	-6	-5	-4	-3
$\lg Br $	-8,2	-7,2	-6,2	-5,2	-4,2	-3,2
E (mV)	123-140	115-140	163 ± 5	127 ± 5	72	20

Les solutions 10^{-8} et 10^{-7} donnent des potentiels peu reproductibles, bien que souvent assez bien stabilisés en 30 minutes. Les solutions 10^{-6} et 10^{-5} donnent des potentiels reproductibles à ± 5 mV près et stables au bout de 15 à 20 minutes. Quant aux solutions 10^{-4} et 10^{-3} , elles donnent des valeurs reproductibles à ± 2 mV près et stables respectivement après 10 et 5 minutes environ.

Le domaine de linéarité en coordonnées semi-logarithmiques est trop peu marqué pour que l'on puisse déterminer un coefficient angulaire.

Graphique No 2



4. Système électrode d'Ag - KCl

Nous avons encore étudié les solutions de KCl de concentrations comprises entre 10^{-6} et 10^{-2} M. Elles donnent aussi des potentiels bien définis. Pour les concentrations de 10^{-6} et de 10^{-5} la reproductibilité après 30 minutes est de l'ordre de ± 5 mV, alors que pour les solutions 10^{-4} à 10^{-2} elle est comprise entre ± 5 mV et ± 2 mV. La stabilité, qui est juste atteinte en 30 minutes pour la solution 10^{-6} est obtenue plus rapidement pour la solution 10^{-5} et en quelques minutes pour les solutions plus concentrées. La Table 2-4 donne les valeurs expérimentales.

Table 2-4 : Potentiels d'électrode en fonction de $\lg |Cl|$

$\lg (Cl)$	-6	-5	-4	-3	-2
$\lg Cl $	-6,2	-5,2	-4,2	-3,2	-2,2
E (mV)	80 ± 5	89 ± 5	99 ± 5	89	57

La courbe en coordonnées semi-logarithmiques ne présente aucun domaine de linéarité.

DISCUSSION GENERALE

1. Mécanisme général

Les considérations théoriques développées au cours de ce deuxième chapitre conduisent à penser que le potentiel d'électrode doit cesser de varier avec l'activité de l'ion Ag lorsque celle-ci devient inférieure à la limite d'électroactivité. Les données contradictoires de la littérature, ainsi que l'étude du comportement de l'électrode d'Ag en présence des halogénures alcalins, ont montré par ailleurs que les ions halogénures eux-mêmes sont électro-actifs.

Le graphique type 2 montre de plus que les potentiels obtenus en présence des halogénures alcalins seuls sont précisément ceux que laisserait prévoir la théorie classique, pour autant que l'on s'en tienne aux fortes concentrations. Ce graphique a été obtenu en portant sur une même échelle des potentiels les valeurs expérimentales déterminées pour l'ion Ag et pour l'ion halogénure. Les logarithmes des activités sont lus sur deux échelles séparées, disposées l'une par rapport à l'autre de manière à ce que pour chaque abscisse la somme des deux échelles égale le logarithme des produits ioniques respectifs (elles ont donc un point commun égal à $\frac{1}{2} \lg P_s$).

Pour autant que l'on travaille avec de fortes concentrations des ions Ag ou halogénures, tout se passe donc, numériquement au moins, comme si la théorie classique était valable. Par contre, dès l'instant où l'on considère l'ensemble des phénomènes, on est obligé d'admettre que le mécanisme est très différent.

La première chose à remarquer est que pour les concentrations très faibles, le potentiel n'est pas - ou très peu - défini. Donc si les deux courbes relatives à l'ion Ag et à l'ion I se placent assez exactement dans le prolongement l'une de l'autre avec le système de coordonnées adopté (l'axe commun aux deux courbes satisfaisant aux équations 2-1 et 2-3), elles ne représentent cependant pas un phénomène continu. Elles ne sauraient être représentées par une fonction simple telle que l'admet la théorie. Explicitement ou implicitement les limites d'électroactivité des deux ions devraient apparaître dans l'expression mathématique du phénomène.

Secondement il faut remarquer que l'intervention de l'halogénure d'Ag, par l'intermédiaire du produit ionique (dans son sens physique) ne peut fournir le terme de liaison nécessaire entre les deux parties du phénomène. En effet sa présence n'est pas indispen-

sable d'une part, et d'autre part, nous avons vu que étant présent, il ne conduit pas nécessairement à des potentiels définis.

Le problème se présente donc comme suit : nous constatons que les deux réactions distinctes responsables de l'ensemble du phénomène ne sont pas indépendantes, mais qu'elles sont liées par l'intermédiaire d'une certaine constante. Cette constante étant numériquement égale aux produits ioniques dans les systèmes étudiés, nous nous demandons :

a) quelle est la propriété fondamentale qui se manifeste ainsi sous deux aspects distincts

b) si cette constante est toujours et obligatoirement égale aux Ps dans tous les systèmes.

En fait, la signification physique de cette constante nous échappant pour l'instant, nous n'avons aucune raison d'ériger en dogme son égalité numérique avec le produit ionique. Ceci doit être mis en relation avec les divergences parfois constatées entre les valeurs des Ps déterminées par potentiométrie (en se fondant sur la théorie classique), et celles mesurées par d'autres méthodes, telles que la conductimétrie par exemple.

Un autre aspect de la question mérite d'être relevé ; selon la théorie classique, il est normal que les parties linéaires des différentes courbes en coordonnées semi-logarithmiques aient des pentes égales deux à deux. Si deux réactions interviennent effectivement dans chaque cas, il n'y a aucune raison d'admettre que les deux portions de droite aient une même pente, en d'autres termes que le degré de réversibilité des deux réactions soit identique. Cette possibilité peut éventuellement remettre en question certaines conclusions obtenues suivant le mode de raisonnement classique.

2. Influence de la solution de base

Les valeurs relatives au bromure et au chlorure (Tables 2-3 et 2-4) sont moins caractéristiques que celle relative à l'iodure. On constate qu'elles s'écartent d'autant plus de la droite théorique que le Ps est plus grand. Nous pensons pouvoir interpréter ce fait :

Tout au long des mesures nous déterminons en réalité des potentiels mixtes, dépendant d'une part de l'activité des ions halogénures, d'autre part de la solution de base elle-même, c'est-à-dire du solvant, du KNO_3 et des impuretés. On peut admettre que l'influence de la solution de base est d'autant plus petite que le potentiel est plus éloigné de la zone de potentiel correspondant à la solution de base seule. En fait elle est pratiquement négligeable dans la région où le potentiel varie linéairement avec $\lg [X]$. De plus on constate bien que ces parties linéaires correspondent à des valeurs du potentiel éloignées du potentiel de la solution de base pure.

Pour le bromure et plus encore pour le chlorure, le potentiel doit donc être fortement influencé par la solution de base

dans les régions précisément où les courbes expérimentales se déforment, et ceci d'autant plus si parallèlement, ce que l'on pourrait appeler "l'électroactivité spécifique" diminue lorsqu'on passe de l'iodure au bromure, puis au chlorure. L'intervention conjuguée d'une électroactivité décroissant avec la concentration, et de la solution de base fixant une valeur du potentiel (zone) à dilution infinie, expliquerait alors que les courbes du bromure et du chlorure passent par un maximum.

Il semble logique d'admettre que s'il était possible de réaliser une expérience où le potentiel dépendrait exclusivement de l'activité des ions halogénures, on obtiendrait trois courbes du même type, semblables à celle obtenue pour l'iodure ; axées sur la même droite que la courbe de l'argent elles seraient d'autant plus déplacées vers la droite que le Ps du sel d'Ag correspondant serait plus petit.

3. Potentiels en présence des sels d'Ag purs

Les notions précédentes permettent aussi d'éclairer les résultats expérimentaux obtenus avec les sels d'Ag purs. Dans le cas de l'iodure, les activités des deux ions à l'équilibre correspondent à des électroactivités extrêmement faibles. Les moindres traces d'impureté suffisent donc à imposer leur potentiel propre à l'électrode, expliquant par là l'absence d'un potentiel défini.

Dans le cas du bromure par contre, l'activité de l'argent à l'équilibre correspond à une électroactivité suffisante pour définir un potentiel. Toutefois l'activité du bromure est elle-même assez grande - quoique à un moindre degré - pour que cet ion puisse participer à l'établissement du potentiel. Celui-ci est donc mixte et pratiquement (sans qu'il soit nécessaire d'invoquer l'intervention d'impuretés d'adsorption) un peu plus faible que si l'argent était seul électroactif.

En ce qui concerne le système Ag/S^{-2} , nous pouvons avancer que les activités de l'ion Ag et de l'ion sulfure étant beaucoup plus faibles que dans le cas de l'AgI, il est très probable que la zone d'indétermination du potentiel est aussi - probablement plus - grande que dans le système Ag/I^- . Une solution saturée de Ag_2S ne contient donc ni assez d'ions Ag ni assez d'ions sulfure libres pour que le potentiel soit défini.

4. Possibilités d'applications analytiques

Le comportement de l'électrode d'Ag en présence des ions halogénures montre immédiatement qu'il est possible de suivre la titration d'un iodure avec une électrode d'Ag, pour autant que des réactions parasites ne perturbent pas. La même possibilité existe pour le bromure, quoique les conditions soient un peu moins favorables.

Vis-à-vis de l'électrode d'Ag, les halogénures sont d'autant plus électroactifs que la stabilité du sel d'Ag correspondant est plus grande. En fait, dès l'instant où le produit ionique est égal

au carré de l'activité limite d'électroactivité de l'ion Ag, des conditions tout à fait favorables sont réalisées.

Il peut être intéressant de tenter une généralisation, généralisation dont la vérification expérimentale pourrait faire l'objet d'un nouveau travail : nous dirons qu'en absence de réaction parasite il doit être possible de suivre dans de bonnes conditions la titration d'un anion quelconque au moyen d'une électrode métallique, si l'anion considéré peut former avec le métal (cation) un précipité de type mono-monovalent de P_s égal ou inférieur au carré de l'activité limite d'électroactivité du métal. Si le précipité est d'un autre type que mono-monovalent, la condition limite sera probablement que l'activité du cation en équilibre avec le précipité pur doit être égale ou inférieure à la limite d'électroactivité du cation.

CONCLUSIONS

En conclusion de ce deuxième chapitre nous relèverons le fait très important que le potentiel de l'électrode d'Ag ne dépend plus de l'activité de l'ion Ag lorsque celle-ci est inférieure à 10^{-6} - 10^{-7} (limite d'électroactivité). En présence d'ions halogénures eux-mêmes électroactifs, le potentiel dépend de la réaction directe des halogènes sur l'électrode, tout en répondant aux valeurs prévues par la théorie classique lorsqu'on s'en tient aux fortes concentrations. L'intervention de réactions différentes comporte des incidences théoriques et pratiques (détermination des produits ioniques) et permet d'envisager certaines applications analytiques.

BIBLIOGRAPHIE

1. F. Haber. Z. Elektrochem., 10, 433 (1904)
2. R. Abegg. " 10, 607 (1904)
3. D. Bézier. J. chim. phys., 41, 100 (1944)
4. " Ann. Chim., 20, 161 (1945)
5. R. Gaugin. J. chim. phys., 43, 28 (1946)
6. " Anal. Chim. Acta, 3, 370 (1949)
7. " Ann. Chim., 4, 832 (1949)
8. D. Bézier. Thèse, Paris 1945
9. M. Stackelberg, H. Freyhold. Z. Elektrochem., 46, 120 (1940)
10. V.F. Tropova. J. Gen. Chem. (URSS), 11, 1211 (1941)
11. F.A. Long. J. Am. Chem. Soc., 63, 1353 (1941)
12. D. Thoms, E. Gantz. Proc. Indiana Acad. Sci., 56, 130 (1946)
13. J.J. Lingane. J. Am. Chem. Soc., 68, 2448 (1946)
14. M. Bobtelsky, D. Chasson, S.F. Klein. Anal. Chim. Acta, 8, 460 (1953)
15. C. Schaper. Z. Phys. Chem., 72, 315 (1910)
16. J.J. Lingane. Chem. Rev., 29, 1 (1941)
17. J. Lambling. Bull. Soc. chim. Fr., 16, 495 (1949)
18. J. Badoz-Lambling. Ann. Chim., 8, 586 (1953)
19. G. Charlot, R. Gaugin. Les méthodes d'analyse des réactions en solution. 1951
20. H. Flood. Z. Elektrochem., 46, 669 (1940)
21. R. Abegg, H. Schäfer. Z. anorg. Chem., 45, 293 (1905)
22. G.N. Lewis. J. Am. Chem. Soc., 28, 158 (1906)
23. Brislee. Z. f. Physik, 4, 159 (1909)
24. A. Brester. R. Tr. Chim., Pays-Bas, 46, 328 (1927)
25. H.M. Goodwin. Z. phys. Chem., 13, 577 (1894)
26. G. Bodländer, W. Eberlein. Z. anorg. Chem., 39, 197 (1903-1904)

27. R.W. Gelbach. J. Am. Chem. Soc., 55, 4857 (1933)
 28. K. Hass, K. Jellineck. Z. phys. Chem., 162, 153 (1932)
 29. R. Abegg, A.J. Cox. " 46, 1 (1903)
 30. I.M. Kolthoff. Z. anorg. Chem., 119, 202 (1921)
 31. A.S. Afanasiev. J. Am. Chem. Soc., 52, 3477 (1930)
 32. G. Jones, S. Baeckström. J. Am. Chem. Soc., 56, 1524 (1934)
 33. G. Timofejew. Z. phys. Chem., 86, 113 (1913)
 34. G.S. Forbes, F.O. Anderegg. J. Am. Chem. Soc., 37, 1676 (1915)
 35. R.H. Gerke. J. Am. Chem. Soc., 44, 1684 (1922)
 36. M. Randall, L.E. Young. J. Am. Chem. Soc., 50, 989 (1928)
 37. G.J. Janz, H. Taniguchi. Chem. Rev., 53, 397 (1953)
 38. A. Ya. Shatalov. Doklady Akad. Nauk SSSR, 86, 775 (1952)
 39. A. Rins, J. Llogis, M. Serra. Anal. real soc. espan fis. y quim, 48B, 719 (1952)
 40. G. Briggs, H. Thirsk. Trans. Farad. Soc., 48, 1171 (1953)
 41. K. Jellineck, J. Czerwinski. Z. phys. Chem., 102, 438 (1922)
 42. Handbook of Chemistry and Physics
-

TABLE DES MATIERES

	<u>Page</u>
<u>CHAPITRE 1 : ACTIVITES LIMITES D'ELECTROACTIVITE ET FORMATION</u>	
<u>DE COMPLEXES. SYSTEME Fe^{+3} - OXALATE</u> . . .	5
Généralités	5
Considérations théoriques, établissement des formules de base	8
Détermination des conditions expérimentales	11
Calcul des valeurs théoriques	13
Réalisation expérimentale	19
Discussion	22
Conclusions	24
 <u>CHAPITRE 2 : ACTIVITES LIMITES D'ELECTROACTIVITE ET FORMATION</u>	
<u>D'UN PRECIPITE. SYSTEME ELECTRODE D'Ag - Ag^{+} -</u>	
<u>HALOGENURE D'ARGENT</u>	25
Généralités	25
Système électrode d'Ag - Ag^{+} - halogénures d'Ag	27
Activité limite d'électroactivité de l'ion Ag^{+}	29
Système électrode d'Ag - halogénure d'Ag	32
Influence du réactif précipitant	35
Discussion générale	39
Conclusions	43
 BIBLIOGRAPHIE	44

